SÉRIE VIII. — TOME V. N° 3. MARS 1944.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

MESURE ABSOLUE DE LA ROTATION MAGNÉTIQUE DE L'EAU

Par R. DE MALLEMANN, P. GABIANO et F. GUILLAUME.
Institut de Physique, Nancy.

Sommaire. — L'emploi d'un grand solénoïde (construit pour l'étude magnéto-optique des gaz) et l'application d'une méthode différentielle ont permis de réaliser des mesures d'une précision supérieure au millième. Une nouvelle détermination de la rotation absolue et de la dispersion magnétiques de *l'eau* (jugée nécessaire pour l'étude des solutions aqueuses), a donné les résultats suivants :

Constante de Verdet : $\Lambda_{0,546} = 1'543 \pm 0,001$ ($t = 11^{\circ},5$).

Dispersion :	$0^{\mu},578$	$0^{\mu},546$	$0^{\mu},492$	$0^{\mu},436$
	1	1,130	1,428	1,862

1. **Résultats antérieurs**. — La détermination des pouvoirs rotatoires ou des « *rotativités* » [1] ioniques, à partir de solutions aqueuses *étendues* d'électrolytes, implique la connaissance très exacte de la rotation magnétique de l'eau pure.

Une incertitude de *un* pour 100 sur la valeur du pouvoir rotatoire spécifique de l'eau suffirait à rendre la plupart des calculs illusoires.

Or, les mesures absolues dont nous disposions ne concordent pas à moins, comme le montre le tableau ci-dessous.

Auteurs.	Constantes de Verdet (en min) $\lambda = 0,589\,\mu$, $t = 20°$.
Arons [2]	$1,298.10^{-2}$
Rodger et Watson [3]	1,311 »
Siertsema [4]	1,303 »

Le nombre généralement adopté est celui de Rodger et Watson; mais pour ne pas risquer un faux départ, il était indispensable de vérifier la valeur de cette constante fondamentale, en utilisant toutes les ressources de la polarimétrie moderne.

Le dispositif magnéto-optique, particulièrement puissant, installé au laboratoire de Nancy pour l'étude des gaz et des vapeurs, devait nous permettre d'atteindre la précision du millième [5].

2. **Appareil**. — Il a été décrit d'une manière détaillée dans le mémoire de Gabiano [6]; nous rappelons donc seulement sa disposition générale et ses caractéristiques.

a. Le *solénoïde* est formé par un ensemble de six bobines, quasiment accolées, ayant chacune une longueur voisine de 1 m. L'enroulement en fil de cuivre de 27/10e, doublement isolé, a une longueur dépassant 8 km. Le nombre total de spires, vérifié plusieurs fois par comptage direct (opération relativement facile, vu la grosseur du fil), est $N = 21\,120 \pm 5$.

On connaît donc N à 1/5000e près.

On en déduit la différence de potentiel magnétique :

$$\int \mathcal{H}\, \mathrm{d}x = 4\pi N I = 1,256.21\,120\, I.$$

Le fil pouvant supporter 50 A, rien n'empêche de réaliser une D. P. M. dépassant 1 million d'unités C. G. S. (il suffit de faire passer un faisceau de lumière polarisée dans le creux de la bobine pour observer facilement la rotation magnétique de l'air du laboratoire).

Pour un courant de 20 A, l'échauffement des fils est à peine sensible pendant la durée d'une mesure.

La résistance totale à froid est voisine de 20 Ω.

Le circuit comprend généralement un rhéostat à variation continue, un interrupteur inverseur et un ampèremètre de précision. Pour la mesure absolue, nous avons intercalé un voltamètre à sulfate de cuivre pur et un galvanomètre en dérivation sur le solénoïde, dont le rôle sera expliqué plus loin.

Le courant est fourni par une centaine d'accumulateurs à grande surface faisant partie des installations générales du laboratoire.

b. Le *tube polarimétrique* en laiton a plus de 6 m de longueur, un diamètre intérieur de 35 mm et des parois de 1 mm d'épaisseur.

A chacune de ses extrémités sont soudés deux manchons, terminés par des anneaux en laiton (diamètre, 75 mm) destinés à recevoir les glaces de fermeture. Celles-ci, d'une épaisseur de 4 mm environ, ont été découpées dans des régions particulièrement homogènes et isotropes relevées sur un lot de glaces du commerce. L'expérience montre d'ailleurs que les faibles biréfringences accidentelles peuvent être compensées par le mode de serrage (à vis).

On parvient ainsi à réaliser des extinctions parfaites quand le tube est *vide* ou rempli d'un gaz à deux, voire trois atmosphères.

Pour assurer la constance et l'uniformité de la température, un second tube coaxial, également en laiton, forme chemise, l'espace annulaire étant parcouru par un courant d'eau de vitesse convenable. Le tube extérieur est prolongé et élargi à chaque extrémité par deux raccords (diamètre, 110 mm; longueur, 60 cm) destinés à entourer les glaces, qui se trouvent ainsi dans le fond d'une sorte d'étuve à la température du tube.

La circulation d'eau est assurée, soit par les conduites du laboratoire (température ambiante), soit par une pompe Rateau puisant dans un réservoir de 50 l à niveau constant, chauffé par une rampe à gaz (températures de 20 à 95°). Deux thermomètres donnent les températures de l'eau à l'entrée et à la sortie.

L'écart de température n'a pas dépassé 1° quand on opérait sur des vapeurs chauffées aux environs de 90°; il est négligeable aux températures du laboratoire, malgré l'échauffement plus ou moins rapide des bobines (1).

Un manomètre est complètement immergé dans une boîte en laiton, munie d'une glace et parcourue par la circulation d'eau.

c. Le *dispositif optique* comprend :

1° Un arc au mercure de grande brillance (modèle Gallois);

2° Un prisme monochromateur, type Pellin-Broca;

3° Une série de lentilles et de diaphragmes;

4° Un polariseur de Glazebrook;

5° Un analyseur de Lippich.

Une première lentille achromatique forme une image de l'arc sur un diaphragme de 2 mm; une seconde lentille achromatique donne, à travers le prisme, une série d'images monochromatiques, que la rotation du prisme permet de projeter successivement sur un diaphragme de 1 mm. Le faisceau monochromatique est repris par une lentille de 1 m de distance focale, qui le transforme en un faisceau presque parallèle; celui-ci traverse le polariseur, puis le tube, sans toucher les parois; à la sortie, on obtient une image nette du dernier diaphragme (diamètre, 8 mm environ), que l'on reçoit sur les plages de l'analyseur.

3. **Mode opératoire**. — La cathode en cuivre électrolytique du voltamètre est d'abord lavée, séchée et pesée.

On fait ensuite passer le courant, le voltamètre se trouvant *hors circuit*, et un premier opérateur maintient l'intensité constante au moyen du rhéostat, en observant le spot du *galvanomètre* (en dérivation sur la bobine). La sensibilité correspond à un déplacement de 1,5 mm sur l'échelle, pour une variation de 0,01 A.

Pendant ce temps, un second observateur note, toutes les minutes, la rotation de l'eau, puis s'étant assuré qu'elle ne changeait pas d'une manière appréciable, il manœuvre l'interrupteur qui met le voltamètre dans le circuit, et déclenche simultanément l'aiguille d'un chronomètre de précision.

Il continue ensuite à noter les rotations toutes les minutes. Au bout de 10 *minutes* 7 *secondes*, le voltamètre est mis hors circuit, et les rotations sont encore observées pendant quelque temps. Celles-ci étaient de l'ordre de 55°, et mesurées à moins de 0°,02 près.

La cathode est alors retirée, lavée, séchée et pesée. De son augmentation de poids, on déduit la valeur absolue de l'intensité moyenne.

L'expérience est recommencée en faisant passer le courant dans l'autre sens.

Dans les deux cas, l'augmentation de poids a été : $p = 1{,}6025\ g$.

Calcul de l'intensité.

$$I = \frac{96.490.2.1{,}6025}{63{,}57.607} = 8{,}01437\ \text{A}.$$

Précision des mesures. — Les pesées ayant été faites avec une erreur absolue de 0,2 mg, le poids du cuivre déposé est connu avec une erreur relative inférieure à 1/4000e.

Les rotations, de l'ordre de 55°, sont évaluées

(1) Cet échauffement peut devenir une circonstance favorable quand il s'agit de maintenir le tube à une température élevée.

facilement à 0°,02 près, donc avec une erreur relative de 1/2500e.

Enfin, le chronomètre étant précis à 0,1 sec., nous admettrons une erreur absolue de 0,2 sec sur le temps de passage du courant : d'où une erreur relative de 0,2 : 600, soit 1/3000e environ.

Nous pourrons donc certifier l'exactitude de la constante de Verdet de l'eau *à 1/1000e près.*

4. **Résultats pour la longueur d'onde** 0μ,546. — Nous avons opéré sur de l'eau bidistillée, introduite juste avant les mesures pour limiter autant que possible la durée de son séjour dans le tube.

Lectures moyennes.	Rotation double.	Rotation simple.	Temps.	Poids de Cu.	Température.
↑ 252°,96 ↓ 143°,57	109°,39	54°,69(5)	10',7"	1g,6025	11°,5

On a :

$$\Lambda = \frac{54,69^{(5)} . 60}{1,2566 . 21120 . 8,01437} = 1,5429 \text{ min.}$$

Nous pouvons donc donner :

$$\Lambda_{546} = 1',543 \pm 0,001.$$

Ce nombre conduit aux valeurs suivantes de la *rotation spécifique* [Λ], et de la *rotation moléculaire* $[\Lambda]_M$.

Valeurs en	Λ.	[Λ].	$[\Lambda]_M$.	$D_{11°,5}$.
Minutes.	$1,543 . 10^{-2}$	$1,543^{(5)} . 10^{-2}$	$27,81 . 10^{-2}$	0,999602
Radians.	$4,488 . 10^{-6}$	$4,490 . 10^{-6}$	$80,91 . 10^{-6}$	

Pour le calcul de la *rotativité*

$$[\Omega] = \frac{9n}{(n^2+2)^2} [\Lambda],$$

nous devons chercher dans les tables la valeur de l'indice de réfraction de l'eau à 11°,5, pour la lumière verte $\lambda = 0^\mu,546$; en réduisant le nombre $n = 1,3345$, indiqué pour $t = 20°$, au moyen du coefficient de température, on aurait

$$n_{11°,5} = 1,3352, \qquad \frac{9n}{(n^2+2)^2} = 0,840.$$

d'où en *radians*,

$$[\Omega] \qquad [\Omega]_M$$

$$3,771^{(5)} . 10^{-2}, \qquad 67,96 . 10^{-6}.$$

5. **Dispersion de l'eau.** — La principale difficulté des mesures *relatives* est le contrôle de l'invariabilité d'un courant intense.

Au cours de mesures effectuées sur des liquides et des solutions, nous avions remarqué que l'indication la plus sensible, et surtout la plus fidèle, était donnée par la rotation magnétique d'un liquide convenablement choisi, en particulier *le sulfure de carbone*, dont la Constante de Verdet a une valeur élevée. Ce fait nous détermina à constituer un magnétopolarimètre *double*, comprenant deux bobines *en série*, renfermant chacune un tube polarimétrique, dont l'un, rempli du liquide étalon, joue le rôle *d'ampèremètre* optique.

Avec la petite bobine utilisée dans notre laboratoire, une variation $\Delta i = 0,005$ A modifiait la rotation de $\Delta\alpha = 0°,01$, différence nettement visible dans l'analyseur à pénombre. Les courants pouvant dépasser 20 A, leurs fluctuations sont ainsi détectées *à 1/4000e près* (2).

L'appareil comprend, en somme, deux polarimètres à pénombre dont les lunettes d'analyse sont disposées côte à côte, de manière à rendre son emploi possible par un seul opérateur (les pointés se font alors alternativement dans chaque analyseur). Mais, quand il s'agit d'assurer la plus grande précision, les observations doivent être faites *simultanément* par deux opérateurs, tandis qu'un troisième manœuvre le rhéostat et l'interrupteur.

Dans le cas actuel, on pointait au signal donné par l'observateur de la grande bobine, dès que la constance du courant se trouvait réalisée.

Après un grand nombre de lectures, les résultats obtenus pour les deux bobines étaient comparés et les rotations de l'eau ramenées, s'il y avait lieu, à une même rotation de CS^2, donc à une même valeur du courant.

Trois séries de mesures furent ainsi faites, pour chaque longueur d'onde du mercure, en permutant les expérimentateurs (3), le CS^2 témoin étant constamment observé en lumière verte.

La rotation de référence dépassant 15° et s'évaluant à 0°,01 près (polarimètre Jobin-Yvon), la précision serait de l'ordre de 1/1500e, mais, vu le nombre et la concordance des mesures, nous pouvons donner les dispersions à ± 0,0005 près.

Résultats.

$$\frac{\rho_{546}}{\rho_{578}} = 1,130 \pm 0,0005,$$

$$\frac{\rho_{492}}{\rho_{578}} = 1,428 \pm 0,0005,$$

$$\frac{\rho_{436}}{\rho_{578}} = 1,862 \pm 0,0005.$$

(2) La précision devient encore supérieure quand on prend comme contrôleur d'intensité la grande bobine, mais ce dispositif ne serait pas pratique pour les mesures courantes.

(3) M. Suhner avait bien voulu se joindre à nous pour effectuer ces mesures.

Connaissant la valeur absolue de la Constante de Verdet pour la raie verte, nous pouvons former le tableau suivant, ramené à la température de 20° (le coefficient de température de Λ étant quasiment nul entre 10° et 20°, d'après Rodger et Watson).

Nous prenons : $D_{20°} = 0,99820$.

$t = 20°$	λ.	Λ.	(Λ).	$(\Lambda)_M$.
Valeurs en minutes.	578 Jaune........	$1,365.10^{-2}$	$1,368.10^{-2}$	24,65
	546 Vert.........	$1,543.10^{-2}$	$1,546.10^{-2}$	27,85
	492 Bleu vert	$1,949.10^{-2}$	$1,953.10^{-2}$	35,19
	436 Indigo.......	$2,541.10^{-2}$	$2,546.10^{-2}$	45,88
Valeurs en radians.	578 Jaune........	$3,971.10^{-6}$	$3,978.10^{-6}$	71,68
	546 Vert.........	$4,488.10^{-6}$	$4,496.10^{-6}$	81,01
	492 Bleu vert	$5,670.10^{-6}$	$5,680.10^{-6}$	102,35
	436 Indigo.......	$7,394.10^{-6}$	$7,407.10^{-6}$	133,47

Pour comparer le résultat de la mesure absolue à ceux de nos prédécesseurs, il faut calculer la valeur de Λ pour la raie jaune du sodium ($\lambda = 0^{\mu},589$); à cet effet, il suffira de diviser le nombre

$$\Lambda = 1,365.10^{-2},$$

correspondant à la raie jaune du mercure ($\lambda = 0^{\mu},578$) par le rapport inverse des λ^2, soit 1,039; la dispersion exacte devant être très légèrement supérieure, nous pouvons prendre 1,04.

On obtient

$$\Lambda_{589} = \frac{1,365.10^{-2}}{1,04} = \underline{1,312.10^{-2}\ \text{min}},$$

nombre qui coïncide à moins de 1/1000e *près* avec celui de Rodger et Watson : $1,311.10^{-2}$.

La question posée au début de cet article se trouve ainsi résolue.

6. **Dispersion du sulfure de carbone.** — Nous avons profité de l'appareil monté pour étudier, avec la même précision, la dispersion de CS^2; il suffisait d'opérer comme pour l'eau, en intervertissant simplement le rôle des bobines.

Résultats.

$$\frac{\rho_{546}}{\rho_{578}} = 1,143^{(5)} \pm 0,0005,$$

$$\frac{\rho_{436}}{\rho_{578}} = 2,019 \pm 0,0005.$$

Manuscrit reçu le 4 octobre 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Voir *Ann. de Physique*, 1942, **17** et **18**, p. 1.
[2] *Ann. Wied.*, 1885, **24**, 161.
[3] *Proc. Roy. Soc.*, 1895, **58**, 234.
[4] *Versl.*, Amsterdam, 1897, **5**, 131.
[5] *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, p. 837.
[6] *Ann. de Physique*, 1933, X, **5**, **20**, p. 68.

DIFFUSION THERMIQUE EN PHASE LIQUIDE

Par André FOURNIER.
Laboratoire de Physique. Enseignement. Sorbonne.

Sommaire. — Quelques résultats de diffusion thermique de solutions et de mélanges de liquides obtenus par la méthode de Clusius et Dickel sont donnés. On confronte ces résultats et ceux de la diffusion ordinaire avec les formules que l'on peut tirer de la théorie hydrodynamique, de la théorie cinétique et de la théorie des molécules encagées.

1. Résultats expérimentaux. — C'est sur des solutions que les phénomènes de diffusion thermique furent d'abord observés par Ludwig et par Soret. Si l'on maintient la paroi supérieure d'un récipient cylindrique vertical contenant une solution de sel à une température T_B supérieure à celle T_A de la paroi inférieure (pour éviter les mouvements de convection), on constate, au bout d'un certain temps, que le titre en sel c_A près de la paroi inférieure est plus grand que le titre c_B du haut. En posant $c_B - c_A = \Delta c$ et $T_B - T_A = \Delta T$, le coefficient de Soret est défini par

$$e = -\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta T}. \qquad (1)$$

Rappelons l'équation de la diffusion thermique :

$$W = -D\frac{\operatorname{grad} c}{c} + \frac{D_T}{cT}\operatorname{grad} T$$
$$= -D\frac{\operatorname{grad} c}{c} - D'\operatorname{grad} T, \qquad (2)$$

en introduisant, comme coefficients de diffusion thermique D_T (notation de Chapman) [1] et D' (notation de Wirtz) [2].

Alors

$$e = -\frac{D_T}{cTD} = \frac{D'}{D}. \qquad (3)$$

Le facteur de séparation est $\alpha = 1 + e\Delta T$. Cet effet est très faible. Un moyen de le multiplier est d'utiliser, comme pour les gaz, la méthode de Clusius et Dickel [3]. J'emploie, pour ces expériences une petite colonne de verre de 1,20 m, chauffée axialement par un fil de nichrome. Les parois chaude et froide ont pour diamètres respectifs 8 et 16 mm.

Les expériences sur les solutions de KOH permettent de raccorder mes résultats à ceux qui ont été obtenus par la méthode directe. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I. Le corps de la colonne 1 est celui qui se concentre vers la paroi chaude. Les résultats antérieurs ont été transformés pour la comparaison directe.

La constante de temps de l'appareil a été déterminée pour une solution de KOH : elle était de 1 h. Les expériences ont toutes duré environ 6 h; la limite était pratiquement atteinte.

Tableau I.

1.	2.	Titres (normalités ou % en vol.).	ΔT.	α.	
Eau	KOH	2 N	28	1,016	
»	»	»	15	1,008	
»	»	0,5 N	28	1,010	
»	Li OH	»	28	1,015	
»	Cl K	1 N	14	$1,001_1$	[4]
»	NO_3K	»	14	$1,001_4$	[4]
»	Cl Na	»	14	$1,001_7$	[4]
»	SO_4Zn	»	14	1,009	[4]
»	Saccharose	»	24	1,003	[4]
»	Glycérine	»	24	1,005	[4]
Alcool éthylique	Li OH	0,1 N	28	1,035	
»	Eau	50 %	28	1,020	
Acétone	»	50 %	28	1,027	
Acétate d'éthyle	Alc. isoamylique	50 %	28	1,010	
Alc. amyl. tert.	»	50 %	28	1,005	

Les solutions de solides se concentrent en corps dissous vers la paroi froide, même dans le cas de solutions de lithine dans l'eau ou l'alcool. La séparation augmente avec la concentration et $\alpha - 1$ est sensiblement proportionnel à ΔT (Tanner trouvait une légère augmentation de e avec ΔT).

Pour les mélanges de liquides, les résultats ne sont pas aussi réguliers; la diffusion thermique est un phénomène encore plus complexe en phase liquide qu'en phase gazeuse. Voyons les théories qui essaient d'en rendre compte.

2. **Théorie hydrodynamique** [5]. — Dans une solution étendue, soit n le nombre par unité de volume de molécules (ou d'ions) du corps dissous. La pression osmotique est $p = kn\,T$ (k, constante de Boltzmann).

Un cylindre de section 1 cm² et de hauteur dx (axe des x : direction du gradient de concentration) est soumis à une force

$$-\,\mathrm{d}p = -\frac{\partial p}{\partial x}\,\mathrm{d}x.$$

Ce cylindre contient $n\,\mathrm{d}x$ molécules; il en résulte une force par molécule égale à

$$F = -\frac{1}{n}\frac{\partial p}{\partial x} = -\frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(knT) = -\frac{kT}{n}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}.$$

La molécule, soumise à cette force et à une résistance de frottement proportionnelle à sa vitesse, atteint une vitesse limite

$$W = \frac{-\dfrac{kT}{n}\dfrac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}}{A}.$$

Si l'on admet la formule de Stokes, l'expression de A est $6\pi\eta r$ (r, rayon de la molécule), d'où, d'après la définition du coefficient de diffusion,

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \tag{4}$$

S'il y a, le long de l'axe des x à la fois variation de concentration et de température, l'expression de F devient

$$F = -\frac{k}{n}\left(T\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x} + n\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)$$

et la vitesse limite

$$W = -\frac{kT}{6\pi\eta r}\left(\frac{\mathrm{d}\ln n}{\mathrm{d}x} + \frac{\mathrm{d}\ln T}{\mathrm{d}x}\right).$$

En rapprochant de l'équation de la diffusion thermique, nous obtenons

$$\frac{D_T}{D} = -n, \qquad \frac{D'}{D} = \frac{1}{T},$$
$$\frac{\mathrm{d}\ln n}{\mathrm{d}\ln T} = \frac{D_T}{nD} = -\frac{D'T}{D} = -1; \tag{5}$$
$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{T_A}{T_B}.$$

La séparation ne dépendrait pas du corps dissous, ce qui est contraire aux résultats expérimentaux même en solution très étendue.

Wirtz [6], tout en conservant, pour le coefficient de diffusion ordinaire, l'expression $D = \frac{kT}{A}$, propose de calculer autrement le coefficient de diffusion thermique.

La pression qui s'exerce sur la particule supposée sphérique est égale à la densité d'énergie thermique qui varie comme $c_v \frac{dT}{dx}$ (c_v, chaleur spécifique). Il en résulte

$$\frac{D'}{D} = \frac{1}{9}\frac{\pi r^3 c_v}{kT}, \tag{6}$$

formule qui donne l'ordre de grandeur des résultats expérimentaux, rend compte des variations du coefficient de Soret pour des électrolytes quand on passe des petits aux gros ions. Elle se trouve, par contre, en défaut pour les mélanges de liquides comme l'eau et l'acétone, où les grosses molécules se concentrent vers les régions chaudes.

3. **Théorie cinétique.** — Quand on passe de la théorie des gaz à celle des liquides, les principales différences sont que le libre parcours moyen est petit au lieu d'être grand par rapport aux dimensions des molécules et qu'autour d'une molécule quelconque, il y a, dans la disposition de ses voisines, régularité en distance (mais non en direction comme dans le réseau cristallin). Une molécule de rayon r_1 est entourée de P voisines immédiates à une distance Δ. Le libre parcours moyen est de l'ordre de $\delta_1 = \Delta - 2\,r_1$. Pour une solution, nous prendrons un rayon moyen $r = c_1 r_1 + c_2 r_2$ (c_1, c_2 : titres moléculaires) et pour libres parcours moyens $\delta_1 = \Delta - r - r_1$ et $\delta_2 = \Delta - r - r_2$.

Chaque molécule oscille [7] autour de sa position moyenne sur une amplitude δ choquant deux de ses voisines à chaque oscillation. Il n'y a diffusion de matière que quand la molécule arrive à parcourir un chemin au moins égal à Δ, c'est-à-dire à prendre la place d'une de ses voisines.

Établissons le bilan du passage des molécules diffusantes à travers une surface S de 1 cm² normale à l'axe des x. Il s'agit de molécules parcourant un chemin Δ, donc provenant du cylindre de section 1 cm² et de hauteur Δ (en considérant que la moyenne des mouvements des molécules est la même que celle de six groupes d'importance égale, suivant les directions des axes) [8]. Ce cylindre contient $(n_1 + n_2)\,\Delta$ molécules. Chaque molécule vient donner $\frac{v}{\delta}$ chocs par seconde contre ses voisines et, à chaque fois, n'a qu'une faible chance de ne pas rencontrer de voisine, c'est-à-dire de parcourir le chemin Δ. Cette probabilité doit être d'autant plus petite que la molécule est plus grosse; nous la prendrons inversement proportionnelle à une puissance du rayon. Le nombre de molécules diffusantes 1 passant par seconde à travers S dans le sens + est alors

$$A_1 = \varpi n_1 \Delta \frac{v_1}{\delta_1}\left(\frac{r}{r_1}\right)^b \tag{7}$$

et, dans le sens —

$$A_1 + \mathrm{d}A_1.$$

Expressions analogues A_2 et $A_2 + \mathrm{d}A_2$ pour les

molécules 2, et compensation par un mouvement d'ensemble $dA_1 + dA_2$ dans le sens +. Nous obtenons pour l'équilibre

$$dA_1 = c_1(dA_1 + dA_2),$$

$$\frac{dA_1}{c_1} = \frac{dA_2}{c_2}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{c_1} d\left[n_1 \Delta \frac{v_1}{\delta_1}\left(\frac{r}{r_1}\right)^b\right] = \frac{1}{c_2} d\left[n_2 \Delta \frac{v_2}{\delta_2}\left(\frac{r}{r_2}\right)^b\right],$$

$$\frac{v_1}{\delta_1 r_1^b}\left[d\ln c_1 + d\ln\frac{(n_1+n_2)\Delta v_1}{\delta_1}\right] = \frac{v_2}{\delta_2 r_2^b}\left[d\ln c_2 + d\ln\frac{(n_1+n_2)\Delta v_2}{\delta_2}\right].$$

Pour la variation de $\frac{(n_1+n_2)\Delta v}{\delta}$ avec T, prenons le résultat fourni par l'étude de la viscosité avec une méthode analogue [8]

$$d\ln\frac{(n_1+n_2)\Delta v}{\delta} = -a\, d\ln T \quad (\text{valeur de } a : 0{,}5 \text{ à } 1). \quad (9)$$

Nous avons pris $\delta_i = \Delta - r - r_i$, comme s l'arrangement des molécules était indépendant de la molécule centrale; cela est évidemment inadmissible pour des molécules assez grosses (δ serait < 0).

Nous prendrons pour δ une expression en $r_i^{-b'}$

Nous obtenons finalement, en posant

$$K = \frac{\mu}{r^q} \qquad (q = b' - b),$$

$$\frac{1}{K_1}[d\ln c_1 - a\, d\ln T] = \frac{1}{K_2}[d\ln c_2 - a\, d\ln T],$$

$$dc_1\left[\frac{K_2}{c_1} + \frac{K_1}{1-c_1}\right] = a(K_2 - K_1)\, d\ln T,$$

$$\frac{d\ln c_1}{d\ln T} = a\,\frac{K_2 - K_1}{K_2}\,\frac{1-c_1}{1 - \frac{K_2-K_1}{K_2}c_1}. \quad (10)$$

Ce sont les molécules pour lesquelles K est le plus grand qui se concentrent vers la paroi froide. Pour faire cadrer la formule avec les résultats expérimentaux, il faut prendre, pour q, une valeur de l'ordre de 0,5 pour les solutions d'électrolytes et de 1,5 pour les mélanges de liquides (comme eau-acétone). Par ailleurs, cette théorie ne rend pas compte de la forte variation du coefficient de diffusion ordinaire avec la température.

4. Théorie des molécules encagées. — Dans cette théorie, l'image est la même que dans la précédente. Chaque ion (ou molécule) est enfermé dans une cage formée par les molécules voisines dont il ne peut s'échapper que difficilement. Il se trouve, au point de vue énergétique, dans un trou de potentiel dont la hauteur des parois est Q (évaluée en calories par ion-gramme ou par mole). Il n'y a diffusion qu'à chaque saut de l'ion hors de sa cage (sauts de longueur Δ et de fréquence f). Dans sa cage, il effectue des oscillations d'amplitude moyenne l et de fréquence ν.

Soit L le déplacement d'un ion au bout du temps t, c'est-à-dire après ft sauts,

$$L^2 = ft\Delta^2 \quad [9].$$

Considérons seulement les projections des déplacements sur l'axe des x. Au bout du temps t, le déplacement est X (projection de L). Dénombrons les ions (ou molécules) qui traversent une surface S de 1 cm² normale à l'axe des x. D'après la définition du coefficient de diffusion, il en passe

$$-D\frac{\partial n}{\partial x}t.$$

Ceux qui passent dans le sens + proviennent du cylindre de base S et de hauteur X, et, comme il n'y en a que la moitié qui prennent la direction +, ils passent au nombre de

$$\frac{1}{2}\int_{-X}^{0}\left(n + \frac{\partial n}{\partial x}x\right)dx,$$

de même ils passent dans le sens — au nombre de

$$-\frac{1}{2}\int_{0}^{X}\left(n + \frac{\partial n}{\partial x}x\right)dx.$$

Au total :

$$-D\frac{\partial n}{\partial x}t = -\frac{X^2}{2}\frac{\partial n}{\partial x},$$

$$D = \frac{X^2}{2t} \quad [10],$$

d'où

$$D = \frac{L^2}{6t} = \frac{f\Delta^2}{6}. \quad (11)$$

La fréquence des chocs est 2ν (2 par oscillation complète). La fréquence des sauts est f

$$f = 2\nu\, e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (12)$$

formule qui a l'avantage de ne pas tenir compte seulement de la difficulté stérique du saut comme dans la théorie précédente, mais par ce terme énergétique de toutes les actions qu'on ne peut analyser directement.

Alors

$$D = \frac{1}{3}\nu\Delta^2 e^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (13)$$

formule qui rend compte de l'augmentation de D avec T. Pour une solution non étendue

$$D = c_1 D_2 + c_2 D_1.$$

Afin de comparer les résultats expérimentaux et théoriques, tâchons d'attribuer à chaque ion un coefficient de diffusion (D_A et D_C). Posons, comme pour la mobilité des ions

$$\frac{2}{D} = \frac{1}{D_A} + \frac{1}{D_C} \quad (\text{ions de valence } 1),$$

$$\frac{V_A + V_C}{D} = \frac{V_C}{D_A} + \frac{V_A}{D_C} \quad (V_A \text{ et } V_C = \text{valences des ions}).$$

Nous adoptons pour $\frac{1}{D}$ les valeurs portées dans la première colonne du Tableau II et tirées des résultats expérimentaux [11].

Tableau II.

Ions.	$\frac{1}{D}$ 10^5 cm^{-2} sec.	$\frac{1}{D}$ tiré de U.	Q calories.	l 10^{-10} cm.	ν 10^{13} sec^{-1}.	f 10^{11} sec^{-1}.
K..........	0,6	0,62	4260	2,8	8,0	1,08
Na H_2O [14].	0,9	0,92	4720	1,8	12,0	0,73
Li 2 H_2O....	1,4	1,19	5070	1,3	16,5	0,55
Zn 6,7 H_2O..	2,5	1,67	4810	1,3	7,5	0,39
H..........	0,1	0,13	3250	19	7,0	5,3
Cl..........	0,7	0,61	4240	2,9	7,9	1,09
NO_3........	0,7	0,65	4060	3,0	5,5	1,04
SO_4 0,5 H_2O.	1,5	1,17	4420	2,2	5,7	0,58
OH.........	0,3	0,23	3630	4,4	7,4	2,9

Polissar [12], avec la théorie des molécules encagées, trouve, entre D et la mobilité de l'ion U, la même relation qu'en théorie hydrodynamique

$$D = \frac{kT}{\varepsilon} U \qquad (\varepsilon = \text{charge de l'ion}). \qquad (14)$$

Dans la deuxième colonne sont portées les valeurs de $\frac{1}{D}$ tirées de cette relation, et dans la troisième, celles de Q en calories/ion-gramme tirées de la variation de U avec T,

$$\frac{d \ln U}{dT} = \frac{d \ln \nu}{dT} + 2 \frac{d \ln \Delta}{dT} + \frac{Q}{RT^2} - \frac{1}{T}, \qquad (15)$$

en négligeant les deux premiers termes du second membre.

Dans les colonnes suivantes, valeurs de l, de $\nu = \frac{v}{2l}$ [13] et de f cadrant assez bien avec l'ensemble des résultats à 18° C.

Pour la diffusion thermique, le même raisonnement que dans la théorie précédente nous fournit la relation

$$f_1 \left[d \ln c_1 + \left(\frac{Q_1}{RT} - a \right) d \ln T \right] = f_2 \left[d \ln c_2 + \left(\frac{Q_2}{RT} - a \right) d \ln T \right],$$

$$\frac{d \ln c_2}{d \ln T} = \frac{f_1 \left(\frac{Q_1}{RT} - a \right) - f_2 \left(\frac{Q_2}{RT} - a \right)}{f_2} \cdot \frac{1 - c_2}{1 - \frac{f_2 - f_1}{f_2} c_2}. \qquad (16)$$

Le résultat doit être négatif; l'expression $f \left(\frac{Q}{RT} - a \right)$ doit être plus petite pour l'eau que pour les ions; et la séparation est d'autant plus grande que pour l'ion Q est plus grand. Pour l'électrolyte, on tirerait f_2 de

$$\frac{V_A + V_C}{f_2} = \frac{V_C}{f_A} + \frac{V_A}{f_C},$$

et l'on peut adopter, pour Q_2, une moyenne arithmétique (les Q ne variant pas dans de grandes proportions).

Pour un mélange tel que eau-acétone, on doit avoir $f \left(\frac{Q}{RT} - a \right)$ plus petit pour l'acétone. On peut admettre que Q varie comme la chaleur moléculaire de vaporisation qui est plus grande pour l'eau. $e^{-\frac{Q}{RT}} \left(\frac{Q}{RT} - a \right)$ serait plus petit pour l'eau; le facteur prépondérant serait donc $\frac{v}{l}$.

Manuscrit reçu le 16 août 1943.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] *Voir* l'article précédent (p. 11).
[2] Wirtz, *Ann. d. Physik*, 1939, **36**, p. 295.
[3] Clusius et Dickel, *Naturwiss.*, 1939, **27**, p. 148. — Korsching et Wirtz, *Naturwiss.*, 1939, **27**, p. 110. Cette méthode a été utilisée pour la concentration d'isotopes comme en phase gazeuse, mais avec moins d'efficacité : Korsching et Wirtz, *Naturwiss.*, 1939, **27**, p. 367. — Fournier, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **215**, p. 529.
[4] Tanner, *Tables annuelles internationales de constantes*, 1927, **8**, p. 1549.
[5] Wereide, *Ann. de Physique*, 1914, **2**, p. 67
[6] Wirtz, *Naturwiss.*, 1939, **27**, p. 369.
[7] Le mouvement doit être en réalité intermédiaire entre une oscillation harmonique et une translation entre chocs. *Voir* Darmois, *L'état liquide de la matière*, Paris, 1943.
[8] Brillouin, *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz*, Paris, 1907.
[9] Il s'agit en toute rigueur des valeurs moyennes des carrés. *Voir* référence [12].
[10] Einstein, *Ann. d. Physik*, 1905, **17**, p. 549.
[11] *International Critical Tables*, 1929, **5**, p. 63.
[12] Polissar, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 833.
[13] En prenant la même vitesse moyenne d'agitation thermique qu'à l'état gazeux.
[14] Darmois, *J. de Physique*, 1941, **2**, p. 2.

AMPLIFICATION DU COURANT D'UNE CELLULE. MOUVEMENT DU CADRE D'UN GALVANOMÈTRE EN SÉRIE AVEC UN CONDENSATEUR DE GRANDE CAPACITÉ

Par JEAN BAURAND.

Laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure.

Sommaire. — A propos de l'amplification des faibles courants photoélectriques, on compare les résultats que donnent deux méthodes et l'on étudie les oscillations d'un galvanomètre en série avec une grande capacité. On cherche à interpréter les divergences entre la théorie et l'expérience.

L'étude suivante a été faite à propos du problème de l'amplification du courant d'une cellule photoélectrique, dans un montage balistique utilisant un condensateur.

Le montage classique de l'amplificateur à courant continu, avec compensation du courant de plaque, présente l'inconvénient de laisser subsister une dérive de l'appareil de mesure, dérive due surtout à la baisse de la tension de la batterie de chauffage des lampes. Divers procédés permettent de diminuer, sinon d'annuler cette dérive, mais on peut la supprimer totalement en séparant conductivement l'instrument de mesure du circuit plaque et en les couplant soit par induction, par l'intermédiaire d'un transformateur, soit électrostatiquement à l'aide d'un condensateur (1).

Dans ce dernier montage, le condensateur est en série avec le galvanomètre, l'ensemble en dérivation sur la résistance de charge de la lampe. Une impulsion de tension exercée sur la grille produit une déviation du galvanomètre fonctionnant en balistique; on est ainsi amené à comparer la déviation α du système monté à compensation et l'élongation θ prise par la balistique, pour une même variation u de la tension de grille de la lampe.

Une première approximation consiste à admettre que le galvanomètre fonctionne effectivement en balistique; on trouve dans ces conditions que

$$\frac{\alpha}{\theta} = \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{R}\right)\frac{1}{\gamma}\, e\, \frac{T}{2\pi},$$

ρ résistance interne de la lampe, R résistance de charge, γ capacité du condensateur, T période du galvanomètre libre; l'appareil de mesure étant supposé à l'amortissement critique dans les deux montages.

La constante de temps γz, si $Z = \frac{R\rho}{R+\rho}$ doit rester assez petite devant la période T, la sensibilité du montage en balistique est donc nécessairement plus faible que celle du montage à compensation.

Dans un montage réalisé

$$R = 10\,000\ \omega, \qquad \rho = 36\,000\ \omega, \qquad \gamma = 100\ \mu f,$$
$$T = 12\ \text{sec}, \qquad \frac{\alpha}{\theta} = 6,6$$

l'expérience donne, pour une variation de tension grille de 800 μV environ, une déviation du galvanomètre monté à compensation, de 35,5 mm, tandis que la balistique ne dévie que de 4,5 mm. Si la dérive est supprimée, la sensibilité du montage est, dans cet exemple, divisée par 8.

On peut relever cette sensibilité en envoyant sur la grille non pas une impulsion unique, mais des impulsions répétées à chaque passage du galvanomètre à sa position d'équilibre. Il faut toutefois remarquer qu'un inconvénient se présente : le galvanomètre ne peut plus être shunté pour osciller sur sa résistance critique : il en résulte que son zéro n'est connu qu'avec une certaine erreur.

La répétition des impulsions a été réalisée soit à l'aide d'un mouvement d'horlogerie, soit à l'aide d'un multivibrateur actionnant un relais Baudot. On règle, au préalable, la période de ces instruments, en l'égalant à la période des oscillations du galvanomètre. Avec les mêmes 800 μV envoyes sur la grille, la double élongation est de 56 mm, connue avec une incertitude de 3 mm. Le régime permanent, permettant la mesure des élongations, est obtenu après 6 oscillations du galvanomètre, c'est-à-dire après environ 2 min. La sensibilité s'est donc bien rapprochée de celle du montage à compensation.

Le gain réalisé (comparaison avec le galvanomètre non shunté fonctionnant en balistique) est d'autant plus grande que l'amortissement des oscillations du galvanomètre est petit.

Pour savoir si l'on peut choisir *a priori* le galvanomètre et le condensateur, il faut étudier le mouve-

(1) BLANC-LAPIERRE, *C. R. Acad. Sc.*, **214**, 1942, p. 660.

ment du galvanomètre oscillant sur un condensateur de grande capacité. J'ai traité le problème comme il est posé ci-dessus, le cadre étant dans le circuit dérivé sur la résistance de charge d'une lampe amplificatrice.

Soient j la variation du courant de plaque, i le courant qui traverse le galvanomètre et charge le condensateur, $j - i$ la variation du courant dans la résistance de charge, u la variation de la tension grille et q la charge du condensateur. La résistance de plaque est R, celle du galvanomètre r, celle du tube ρ et la capacité du condensateur est γ.

Les trois équations électriques sont

$$\rho j = -R(j-i) + ku, \qquad i = \frac{dq}{dt},$$

$$-\frac{q}{\gamma} = ri + \Phi_0 \frac{d\theta}{dt} - R(j-i);$$

en négligeant la self du cadre (on peut montrer que l'erreur ainsi introduite est de l'ordre de quelques millionièmes).

L'ensemble précédent conduit à

$$(\rho R + \rho r + Rr)i = -(\rho + R)\frac{q}{\gamma} - \Phi_0(\rho + R)\frac{d\theta}{dt} + kRu,$$

qui, jointe à l'équation mécanique

$$I\frac{d^2\theta}{dt^2} + f\frac{d\theta}{dt} + C\theta = \Phi_0 i,$$

donne

$$Z_0 I \frac{d^3\theta}{dt^3} + \left(\frac{I}{\gamma} + \Phi_0^2 + fZ_0\right)\frac{d^2\theta}{dt^2} + \left(\frac{f}{\gamma} + CZ_0\right)\frac{d\theta}{dt} + \frac{C}{\gamma}\theta = \Phi_0 s Z \frac{du}{dt}$$

en appelant s la pente statique de la lampe, et en posant

$$Z = \frac{\rho R}{\rho + R} \quad \text{et} \quad Z_0 = \frac{\rho R + Rr + \rho r}{\rho + R} = Z + r,$$

I, f, C, Φ_0 sont les caractéristiques du galvanomètre.

La plupart du temps on peut remplacer Z_0 par Z, la résistance du galvanomètre étant petite devant Z. On peut étudier les oscillations du galvanomètre, sans impulsion de grille (deuxième membre nul), au moins en ce qui concerne la période, en admettant que les oscillations sont sinusoïdales amorties et en remarquant que l'amortissement peut être faible. Ces approximations conduisent à remplacer l'équation du troisième ordre par une du deuxième.

$$\left(fZ_0 + \frac{I}{\gamma} + \Phi_0^2\right)\frac{d^2\theta}{dt^2} + \left(\frac{f}{\gamma} + CZ_0 - \omega^2 Z_0 I\right)\frac{d\theta}{dt} + \frac{C}{\gamma}\theta = 0,$$

ω pulsation des oscillations du cadre.

Même avec un galvanomètre très amorti mécaniquement, le terme fZ_0 est négligeable devant $\Phi_0^2 + \frac{I}{\gamma}$, au moins pour les résistances inférieures à 10 000 ω.

On détermine ainsi la période des oscillations

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{\Phi_0^2\gamma + I}{C}}. \tag{1}$$

En admettant qu'on ait aussi le droit d'utiliser cette équation pour déterminer l'amortissement, la constante d'amortissement a pour valeur

$$\lambda = \frac{CZ_0 + \frac{f}{\gamma} - IZ_0\omega^2}{2\left(\Phi_0^2 + \frac{I}{\gamma}\right)}. \tag{2}$$

S'il ne s'agit que d'avoir des résultats approximatifs, s'exprimant simplement, on peut négliger $\frac{f}{\gamma}$ au numérateur, ce qui donne pour décrément logarithmique

$$\delta = \lambda T = \frac{\pi\Phi_0^2 Z_0\sqrt{\gamma C}}{\left(\Phi_0^2 + \frac{I}{\gamma}\right)^{\frac{3}{2}}}. \tag{3}$$

Ce résultat montre que, au moins pour des condensateurs de capacité pas trop faible, l'amortissement augmente avec la capacité, tant que le calcul peut être fait comme ci-dessus.

L'expérience m'ayant donné des résultats assez nettements différents des valeurs calculées, surtout en ce qui concerne le coefficient d'amortissement, j'ai repris l'équation du troisième ordre. L'élongation est la somme d'un terme exponentiel et d'un terme sinusoïdal amorti.

Les résultats du calcul de la période et du facteur d'amortissement des oscillations sont donnés au Tableau I. Ils sont relatifs à une résistance de l'ordre de 10 000 Ω. Ils montrent que, pour les deux galvanomètres considérés et pour des capacités allant jusqu'à 150 μf, le calcul approché par l'équation du second ordre, et le calcul rigoureux par l'équation du troisième ordre, donnent des résultats qui ne présentent entre eux que des différences insignifiantes.

Quant à l'importance relative des deux termes qui représentent l'élongation angulaire du cadre du galvanomètre, on l'a de la façon suivante.

Les trois constantes d'intégration s'obtiennent en écrivant, par exemple, qu'à l'instant zéro le cadre est écarté de sa position d'équilibre d'un angle θ_1, qu'il part sans vitesse initiale et que la charge du condensateur est nulle. Cette condition n'est pas satisfaite dans le montage, mais le deviendrait si, dans le circuit dérivé de la résistance de charge, on opposait une f. é. m. constante à la chute de tension dans la résistance, opération qui ne changerait en rien le mouvement du cadre.

Pour le galvanomètre C, oscillant sur 150 μf, le mouvement est donné par

$$\theta = \theta_1 \left[0{,}0135\, e^{-8{,}36t} + 1{,}122\, e^{-0{,}053t} \sin\left(\frac{\pi}{11} t + 61^\circ\right)\right].$$

Pour le galvanomètre B, sur 100 μf,

$$\theta = \theta_1 \left[0{,}085\, e^{-2{,}57t} + 1{,}162\, e^{-0{,}036t} \sin\left(\frac{\pi}{9} t + 50^\circ\right)\right].$$

On peut donc admettre que, dans ces conditions (résistance du circuit assez faible), si l'on exclut une très petite fraction de période, voisine de l'origine des temps, le mouvement du cadre est sinusoïdal amorti (on verra plus loin qu'il n'en est plus du tout de même quand la résistance augmente).

Tableau I.

Capacités (en μf).	Période (en sec). Calcul exact.	Période (en sec). Calcul approché.	λ amortissement (en 1/1000). Calcul exact.	λ amortissement (en 1/1000). Calcul approché.
Galvanomètre B.				
8	12,58	12,56	15,2	15,1
20	13,4	13,4	16,3	16,45
32	14,6	14,1	18,6	18,9
50	15,6	15,2	23	23,4
100	17,9	17,9	36	36
150	20,3	20,2	46	45,5
Galvanomètre C.				
4	7,5	7,6	18	16,3
8	8,4	8,4	19	19,3
16	9,92	9,93	26	26
20	10,55	10,6	29,6	28
32	12,5	12,4	35	35
150	22	23,7	53	51,3

Constantes des galvanomètres.

	B.	*C.*
Φ_0	$8{,}72 \cdot 10^6$	$7{,}23 \cdot 10^6$
J	6,13	0,715
C	1,635	0,546
f	0,197	0,037
T_0	12,2	7,2
σ (*)	$9{,}4 \cdot 10^{-10}$	$3{,}77 \cdot 10^{-10}$

(*) σ sensibilité du galvanomètre non shunté, en ampère/mm à 1 mètre.

Deux galvanomètres ont été essayés pour vérifier ces résultats théoriques (le Tableau I donne leurs caractéristiques).

Le Tableau II donne les résultats de mesures et les valeurs calculées par la méthode approchée, pour une résistance de 10 000 Ω.

Tableau II.

Capacités (en μf).	Période (en sec) mesurée.	Période (en sec) calculée.	λ (en 1/1000) mesuré.	λ (en 1/1000) calculé.
Galvanomètre B.				
3,65	12,5	12,4	14,2	15,5
7,30	12,7	12,7	14,05	15,3
11,3	13	12,9	14,2	15,4
14,4	13,2	13,15	14,7	15,7
18,3	13,5	13,5	15	16,2
44,3	15,2	15,1	24,4	21,8
83,5	17,6	17,2	39	31,3
120	19,7	19,2	49	39,1
Galvanomètre C.				
3,9	8,2	8,16	23,8	22,6
7,8	9,2	9,05	25,7	23,2
11,8	10	9,8	28,3	25
15,45	10,7	10,45	30	26,8
19	11,4	11	33	28,6
44,3	13,4	14	53	39,5
83,5	18	18,2	58,5	46,5
120	22,4	21,4	60,5	50

En ce qui concerne les périodes, le calcul est bien d'accord avec l'expérience, la différence maximum n'atteignant que 5 pour 100 pour le condensateur dit de 120 μf.

Pour les facteurs d'amortissement, le désaccord est beaucoup plus grand, en particulier pour les trois derniers condensateurs (*voir* la remarque à la fin du paragraphe) pour lesquels les différences peuvent atteindre jusqu'à 20 pour 100.

En général, les amortissements mesurés sont plus grands que les valeurs calculées (toujours exact pour les grandes capacités). On peut penser immédiatement à un amortissement supplémentaire dû aux fuites des condensateurs. Les capacités utilisées sont des condensateurs au papier ou électrochimiques. On pourrait croire que ces derniers sont beaucoup moins bons que les premiers au point de vue isolement : certains chimiques se sont montrés aussi bons que des condensateurs au papier; pour une centaine de μf, la résistance de fuite est d'une quarantaine de mégohms.

Si l'on appelle R' la résistance de fuite du condensateur, les équations précédentes sont modifiées : $i = \frac{dq}{dt}$ est remplacé par $i - i' = \frac{dq}{dt}$, i' étant le courant de fuite et $i' = \frac{q}{\gamma R'}$.

On est conduit à une équation identique à la précédente, au moins en ce qui concerne les oscillations du galvanomètre. Pour le galvanomètre C, sur 100 μf, les valeurs des coefficients des différents termes de l'équation du troisième ordre étant très peu modifiées, j'ai utilisé le calcul approché; en admettant une résistance de fuite de 25 MΩ, on trouve pour T et λ des augmentations de 2/10 000e et de 4/1000e en valeur relative. Ce n'est donc pas le mauvais isolement des condensateurs qui peut expliquer les différences signalées plus haut.

Les modifications apportées à l'équation initiale s'introduisent par des termes portant en dénominateur le produit $\gamma R'$. On pourrait être tenté de croire que, pour les faibles capacités, la modification est importante. Il n'en est rien, car on trouve facilement des condensateurs d'une douzaine de μf pour lesquels la résistance de fuite R' est de l'ordre de 240 MΩ. Le produit $\gamma R'$ conserve à peu près la même valeur.

Les différences entre les résultats de la théorie et de l'expérience peuvent être la conséquence des erreurs de mesures.

1° La détermination des constantes du galvanomètre, en admettant des erreurs de 1 pour 100 dans les mesures des résistances, de la période, de la sensibilité et de 0,5 pour 100 dans la mesure des amplitudes successives du spot, conduit à des erreurs sur Φ, I, C, f, qui sont respectivement 7, 10, 8, 16 pour 100, pour les galvanomètres essayés.

2° Il en résulte que la période et le coefficient d'amortissement sont calculés avec des erreurs qui atteignent dans le galvanomètre C 12 et 16 pour 100 (pour $\gamma = 100\ \mu f$).

La vérification des formules établies suppose que l'on connaît la capacité du condensateur. Tant que le condensateur est de faible capacité (quelques millièmes de microfarad), il peut être réalisé au mica, excellent diélectrique : la capacité est alors bien connue. Les condensateurs de grande capacité (plusieurs dizaines de microfarads) sont soit chimiques, soit au papier (paraffiné ou non) et ce diélectrique permet aux charges de pénétrer à l'intérieur de l'isolant. La charge prise par le condensateur quand les armatures présentent une différence de potentiel donnée, dépend du temps de charge. De même, le condensateur ne perd ses charges que petit à petit. Dans ces conditions, qu'est-ce que la capacité d'un condensateur ? Et surtout, que mesure-t-on par la méthode de balistique ? Il semble qu'une seule capacité soit définie : c'est celle qui est donnée par son impédance en régime alternatif permanent. C'est d'ailleurs cette grandeur qui intervient dans la méthode des impulsions répétées; mais il n'est pas certain que cette capacité conserve la même valeur quelle que soit la fréquence.

Influence de la résistance du circuit. — Le calcul approximatif, pour des capacités pas trop faibles, donne un décrément proportionnel à la résistance du circuit; mais ceci n'est valable qu'autant que l'amortissement est assez faible pour que l'on puisse remplacer l'équation du troisième ordre par celle du deuxième ordre.

D'ailleurs, même si l'amortissement reste assez faible, les expressions de T et $\mathfrak{S}$ ne restent pas aussi simples que celles qui sont données ci-dessus, puisque l'on ne peut plus négliger fZ_0 devant $\Phi_0^2 + \frac{I}{\gamma}$, quand Z_0 devient grand.

Quand la résistance du circuit augmente, le cadre en série avec le condensateur a toujours un mouvement sinusoïdal, en première approximation tant que la capacité est petite (de une ou quelques dizaines de microfarads pour le galvanomètre C). Dans ce cas l'amortissement augmente d'abord avec la résistance, passe par un maximum, puis diminue et tend vers une limite. L'augmentation initiale est d'accord avec l'expression de λ (valable tant que λ reste petit), le terme $C - I\omega^2$ étant toujours positif. La limite de λ est atteinte, dès que la résistance du circuit approche du mégohm et l'expérience donne une limite indépendante de la capacité du condensateur (pour le galvanomètre C, cette limite est $\lambda = 0{,}060$).

La période des oscillations reste d'abord sensiblement constante (elle commence par augmenter légèrement, d'accord avec l'augmentation de fZ_0 dans le coefficient du terme du second ordre); puis elle diminue et tend très rapidement vers la période des oscillations libres du galvanomètre, quelle que soit la capacité (limite atteinte pour le galvanomètre C dès que la résistance atteint 1/2 Mω).

Le calcul approché ne peut pas rendre compte du résultat des expériences parce que l'amortissement ainsi calculé est trop grand et surtout parce que l'exposant de l'exponentielle pure se rapproche de celui du terme sinusoïdal.

On n'a pas le droit de remplacer l'équation du troisième ordre par celle du second. Ainsi, pour le galvanomètre C, condensateur de 120 μf, et résistance 0,3 $M\omega$, le calcul « approché » donne

$$T = 24{,}5 \text{ sec}, \qquad \lambda = 1{,}085,$$

tandis que le calcul exact donne

$$T = 7{,}32 \text{ sec}, \qquad \lambda = 0{,}068$$

et l'on mesure

$$T = 7{,}5 \text{ sec}, \qquad \lambda = 0{,}140.$$

(Les erreurs de détermination des constantes du galvanomètre ont ici une grosse influence sur la valeur du λ calculé exactement).

Si la capacité du condensateur dépasse une certaine valeur (quelques dizaines de microfarads pour le galvanomètre C), on constate que le mouvement est à peu près sinusoïdal pour les petites résistances.

Il existe un domaine de résistances (de 20 000 Ω à 150 000 Ω pour le galvanomètre *C* oscillant sur 120 μ*f*) dans lequel le mouvement du cadre est loin d'être sinusoïdal amorti.

Pour les grandes valeurs de la résistance, le mouvement redevient sinusoïdal amorti; il présente un amortissement et une période qui tendent vers des limites et ces limites de λ et T sont les mêmes que celles que l'on mesure pour de faibles capacités.

Ces résultats relatifs à l'influence de la résistance sur le mouvement du cadre ne sont pas très importants en ce qui concerne le problème de l'amplification, au moins si l'appareil ne comporte qu'une lampe électromètre : la résistance interne est toujours assez faible et il en est de même de la résistance de charge. Mais ils montrent que si la lampe électromètre est suivie d'une amplificatrice, il doit être possible d'utiliser une lampe à grande résistance interne et à grande résistance de charge puisque, pour ces grandes valeurs, l'amortissement des oscillations du galvanomètre redevient assez petit.

(*A suivre.*)

Manuscrit reçu le 15 novembre 1943.

SYSTÈME PÉRIODIQUE DANS L'ESPACE

Par MM. G. E. DJOUNKOVSKY et S. KAVOS.

Sommaire. — Le but du présent travail est de donner une représentation dans l'espace du système périodique des éléments.

Dans cette représentation chaque élément sans exception, trouve sa place suivant ses parentés physicochimiques. Ce système permet également de voir la structure électronique de chaque élément.

Depuis que Mendeleeff dressa son tableau périodique, de nombreuses tentatives ont été faites pour le perfectionner. Mais aucune de ces constructions ne pouvaient donner satisfaction complète, car il est impossible d'interpréter dans le plan un phénomène spatial.

Nous avons imaginé de présenter la classification des corps suivant leur structure stéréophysique, en tenant compte de leur structure électronique révélée par l'analyse spectrale aux rayons X.

Notre système périodique est représenté schématiquement par deux pyramides renversées ayant, entre leurs sommets, une sphère représentant le noyau positif.

Dans chacune des pyramides, 7 couches successives représentent les niveaux *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P* et *Q*, parmi lesquels seuls les niveaux énergétiques *K*, *L*, *M* et *N* sont saturés.

Le champ d'influence possible de chaque électron d'un niveau d'énergie représentant une constante, nous pouvons établir le nombre d'électrons ainsi que leur emplacement dans les couches *O*, *P* et *Q* non saturées.

En plaçant en opposition les deux premiers électrons saturant la couche *K*, correspondant au niveau d'énergie pour lequel $n = 1$, chacun d'eux aura une zone d'influence d'une demi-sphère. Dans la partie supérieure le premier électron représente H, dans la partie inférieure le deuxième électron represente He

La couche *L*, correspondant au nombre quantique $n = 2$ et comprenant en tout 8 électrons, se partagera 4 électrons ($4 = 2^2$) par demi-sphère.

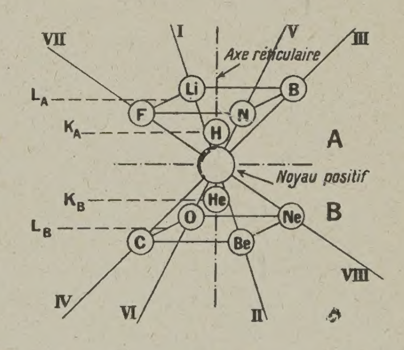


Fig. 1.
Schéma représentant la répartition des dix premiers éléments.

Dans la demi-sphère supérieure, Li (3[e] électron), a son opposé dans la demi-sphère inférieure Be (4[e] électron).

Ainsi de suite, en se croisant, et en se plaçant successivement sur les niveaux énergétiques *L* supérieur et inférieur nous représenterons B (5[e] électron),

C (6e électron), N (7e électron), O (8e électron), F (9e électron) et Ne (10e électron).

Représentation des dix premiers éléments. — A chaque droite numérotée correspond une famille d'éléments chimiques (*fig.* 1).

I. Famille des métaux alcalins (monovalents).

II. Famille groupant les éléments bivalents (alcalino-terreux).

III. Famille des éléments trivalents.

IV. Famille des tétravalents.

V. Famille des éléments pentavalents.

VI. Famille des éléments hexavalents.

VII. Famille des éléments heptavalents (halogènes).

VIII. Famille des octovalents ou neutres (gaz rares).

L'accroissement progressif des éléments n'est pas constitué par un accroissement régulier d'occupation des cases vides, à partir de la couche *M*, correspondant au nombre quantique $n = 3$ et comprenant 18 électrons; celle-ci se partagera en 2 demi-sphères, saturées chacune par 9 électrons ($9 = 3^2$).

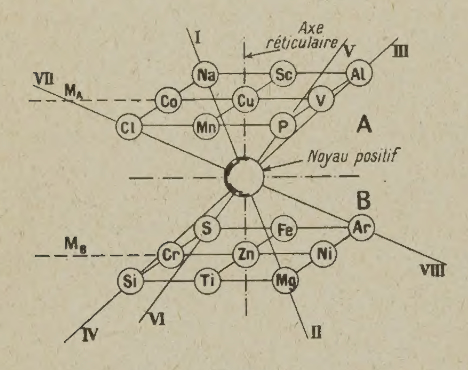


Fig. 2.
Schéma montrant la répartition des éléments dans la couche *M*

Dans cette couche, après l'élément 18, les éléments 19 et 20 se placent dans la couche *N*, mais les numéros suivants (de 21 jusqu'à 30) sont placés dans la couche *M*, jusqu'à saturation de la couche *M*.

Ainsi les elements Na, Al, P, Cl, Sc, V, Mn, Co et Cu se placeront dans la partie supérieure, tandis que Mg, Si, S, Ar, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn se placeront dans la partie inférieure.

La couche *N*, correspondant au nombre quantique $n = 4$ et comprenant 32 électrons, se partagera en deux demi-sphères, saturées chacune par 16 électrons ($16 = 4^2$).

Dans la partie supérieure se placeront les éléments suivants : K, Ga, As, Br, Y, Nb, Ma, Rh, Ag, La, Pr, Il, Eu, Tb, Ho, Tu, et dans la partie inférieure : Ca, Ge, Se, Kr, Zr, Mo, Ru, Pd, Cd, Ce, Nd, Sa, Gd, Dy, Er, Yb.

Nous pourrions atteindre la saturation, avec 50 électrons, soit 25 électrons ($25 = 5^2$) par demi-sphère, de la couche *O*, correspondant au nombre quantique $n = 5$.

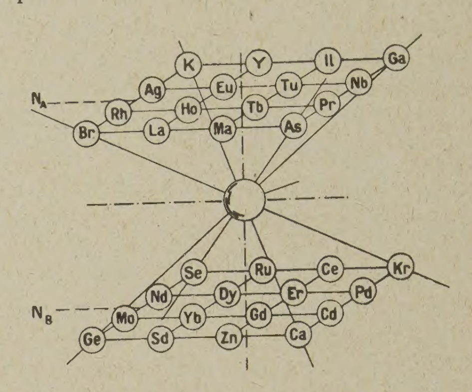


Fig. 3.

Pratiquement sa saturation n'est pas atteinte, car les éléments de numéros atomiques supérieurs à 92 sont extrêmement instables.

Ainsi, dans la couche *O*, se grouperont, dans la partie supérieure, les éléments : Rb, In, Sb, I, Lu, Ta, Re, Ir, Ac, Bv, 93, 95, etc., et, dans la partie inférieure : Sr, Sn, Te, Xe, Ct, W, Os, Pt, Hg, Th, U, 94, 96, etc.

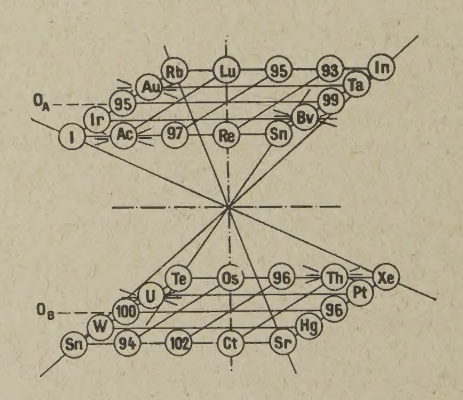


Fig. 4.
Erratum. — Dans la couche supérieure remplacer Sn par Sb.

Étant donné que la couche *P* porte 8 électrons, ceux-ci prendront, comme dans la couche *L*, les positions les plus éloignées les unes des autres (*fig.* 5).

Les corps comme Cs, Tl, Bi, Ab, en haut, et Ba, Pb, Po, Rn, en bas, se placeront sur les mêmes demi-droites que les éléments de valence correspondante de la couche *L*.

En résumé, la couche *K* comporte deux sphères formant par leur opposition un axe réticulaire et représentant successivement l'hydrogène et l'hélium, et, en ajoutant progressivement les électrons, représentés par des sphères portant le numéro atomique et le symbole de l'élément, et en les plaçant de manière à conserver toujours l'équilibre, on obtiendra en fin de compte la constitution schématique spatiale de tous les éléments connus et leur classification bien rationnelle.

La caractéristique marquante de ce système est que tous les corps des huit familles principales se placent suivant des demi-droites partant du noyau. Les autres corps, présentant des analogies chimiques, se retrouvent sur des sous-diagonales parallèles.

Cette présentation spatiale permet, en même temps, d'examiner la structure électronique de chaque élément séparément, par simple élimination des sphères portant les numéros atomiques supérieurs.

Cet ensemble, groupant tous les éléments de la

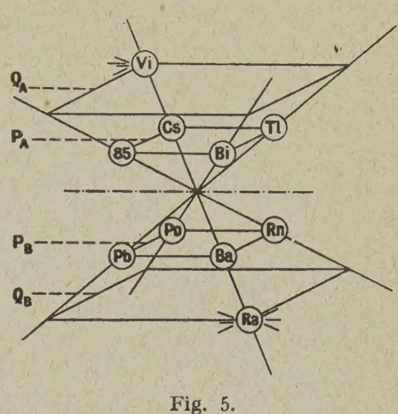


Fig. 5.

classification périodique, présente la structure stéréophysique et électronique du dernier élément de cette classification : l'uranium.

SYSTÈME PÉRIODIQUE dans l'ESPACE

de Mme G. DJOUNKOVSKY et S. KAVOS

basée sur les analyses spectrales aux rayons X.

Fig. 6.

Les éléments ainsi placés dans notre système et leur position déterminée suivant leur règle d'équilibre, ont trouvé déjà plusieurs confirmations.

En particulier, les recherches récentes sur la

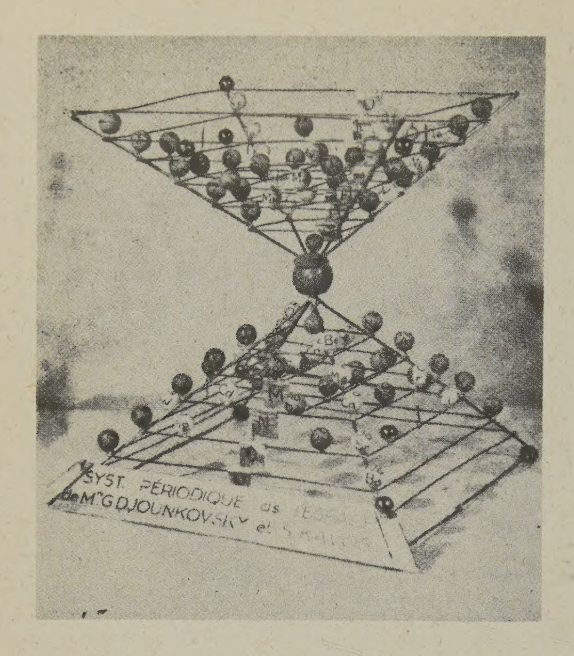


Fig. 7.

position du La et du Ce, d'après la théorie de L. de Broglie, sont en concordance avec la position qu'ils occupent dans notre système spatial.

La position du numéro 93, aligné avec le n° 61, présente un élément d'une nouvelle famille, analogue à celle des terres rares de la couche *N*.

En plus, nous pouvons observer l'exemple du germanium dont la parenté chimique avec le carbone, déjà confirmée, trouve son explication dans la position qu'il occupe dans notre classification.

Dans cette représentation tous les éléments trouvent leur place sans faire d'exception.

Tout en laissant la classification des principaux corps dans leur cadre habituel, nous essayons, par notre système périodique dans l'espace, de donner une explication rationnelle de tout l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques.

Le modèle définitif de ce système périodique dans l'espace représentant les édifices atomiques, basé sur les dimensions exactes et unifiées des atomes, permettra de prévoir un grand nombre de phénomènes inconnus.

Ce modèle se présentera comme une nébuleuse formée d'une double spirale inscrite dans une sphère.